

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-267961

(43)Date of publication of application : 30.09.2004

(51)Int.Cl.

B01J 23/58

B01D 53/94

B01J 23/42

B01J 23/63

B01J 23/89

(21)Application number : 2003-064798

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 11.03.2003

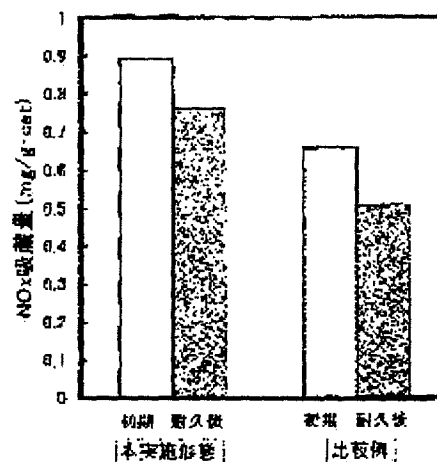
(72)Inventor : SAITO MASAYUKI
KUNO HISASHI
YAMATO MASANORI
IBE MASAYA

(54) CATALYST MANUFACTURED BY UTILIZING POLYPHYLETIC METAL COLLOID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst wherein a catalytic metal and an auxiliary catalytic metal are compositedly and mutually closely supported by a carrier.

SOLUTION: The catalyst of the present invention comprises one or more kinds of catalytic metals, an auxiliary catalytic metal comprising at least either one of alkaline earth metals, transition metals, rare earth metals, aluminum and gallium and a carrier. The catalytic metals and the auxiliary catalytic metal are supported on the carrier by applying a polyphyletic metal colloid solution to the carrier. Such polyphyletic metal colloid solution comprises a solvent consisting of water or water and an organic solvent, metal cluster particles comprising one or more kinds of catalytic metals dispersing/ suspending throughout the solvent, a protecting agent for protecting such metal cluster particles, one or more kinds of metallic ions such as an alkaline earth metal ion, a transition metal ion, a rare earth metal ion, aluminum ion, and gallium ion, all bound with the protecting agent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-267961

(P2004-267961A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int. Cl.⁷

F1

テーマコード(参考)

B01J 23/53

B01J 23/53

A

4D048

B01D 53/94

B01J 23/42

A

4G069

B01J 23/42

B01J 23/89

A

B01J 23/63

B01J 23/56

301A

B01J 23/89

B01D 53/36

102B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-64798(P2003-64798)

(22) 出願日

平成15年3月11日(2003.3.11)

(71) 出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(74) 代理人 100111774

弁理士 田中 大輔

(72) 発明者 齋藤 昌幸

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社技術開発センター内

(72) 発明者 久野 央志

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 大和 正孝

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多元系金属コロイドを用いて製造される触媒

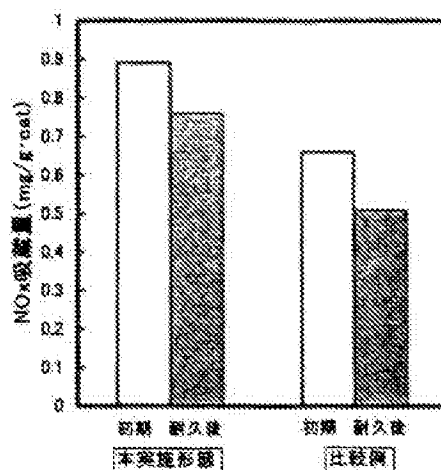
(57) 【要約】

【解決課題】担体上に触媒金属及び助触媒金属が複合的に担持される触媒において、両金属が近接した状態で担持された触媒を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明は、1種又は2種以上の触媒金属と、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属、アルミニウム、ガリウムの少なくともいずれかよりなる助触媒金属と、担体とからなる触媒であって、

前記触媒金属及び前記助触媒金属は、担体に多元系金属コロイド溶液を付着させることにより担持されたものであり、前記多元系金属コロイド溶液は、水又は水及び有機溶媒からなる溶媒と、前記溶媒中で分散・懸濁する1種又は2種以上の触媒金属からなる金属クラスター粒子と、前記金属クラスター粒子を保護する保護剤と、前記保護剤に結合するアルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン、希土類金属イオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオンの1種又は2種以上の金属イオンと、からなるものである触媒である。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項1】

1種又は2種以上の触媒金属と、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属、アルミニウム、ガリウムの少なくともいずれかよりなる助触媒金属と、担体とからなる触媒であって、

前記触媒金属及び前記助触媒金属は、担体に多元系金属コロイド溶液を付着させることにより担持されたものであり、

前記多元系金属コロイド溶液は、水又は水及び有機溶媒からなる溶媒と、前記溶媒中で分散・懸濁する1種又は2種以上の触媒金属からなる金属クラスター粒子と、前記金属クラスター粒子を保護する保護剤と、前記保護剤に結合するアルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン、希土類金属イオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオンの1種又は2種以上の金属イオンと、からなるものである触媒。

【請求項2】

コロイドを構成する保護剤は、分子中に窒素及び／又はカルボキシル基を有する高分子材料である請求項1又は請求項2記載の触媒。

【請求項3】

コロイドを構成する保護剤は、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミン、ポリ(N-カルボキシメチル)アリルアミン、ポリ(N,N-ジカルボキシメチル)アリルアミン、ポリ(N-カルボキシメチル)エチレンイミンのいずれかである請求項1又は請求項2記載の触媒。

【請求項4】

触媒金属は、金、白金、銀、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウムの少なくとも一の貴金属を含む請求項1～請求項3記載の触媒。

【請求項5】

請求項1～請求項4記載の触媒を焼成してなる触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は触媒に関する。詳しくは、担体に1種又は2種以上の触媒金属と、助触媒金属としてアルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属、アルミニウム、ガリウムの少なくともいずれかが担持された触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年の触媒においては、触媒反応のための触媒金属が単独で担持されたものから、活性の向上、粒成長抑制、触媒被毒抑制等といった性能向上又は付加的機能の付与のために触媒金属以外の金属（以下、このように性能向上又は付加的機能の付与のために担持される金属を助触媒金属と称する。）が複合的に担持されたものが多く開発されている。その例として、NO_x吸蔵能力を有する自動車排ガス浄化触媒として知られる白金／ロジウム／バリウム複合触媒がある。

【0003】

白金／ロジウム／バリウム複合触媒では、従来の排ガス燃焼に加えNO_xの効果的な除去が可能な触媒として開発されたものである。この複合触媒では、通常の排ガス燃焼を触媒金属である白金／ロジウムにより促進させる一方、NO_xの吸蔵を助触媒金属であるバリウムに受け持たせたものである。

【0004】

ところで、この種の複合において、バリウムのNO_x吸蔵作用は貴金属を経由して行われるものと考えられている。そして、この複合触媒のNO_x吸蔵能力は、担体に担持された貴金属とバリウムとの距離により左右されるものと考えられており、これらがどれだけ近接して担持されるかが極めて重要な問題となっている。

【0005】

本発明者等は、白金／ロジウム／バリウム複合触媒の製造に際してバリウムの分散性、担持状態の改善を目的として、その製造工程でコロイド溶液を用いた触媒を開示する（特許文献1及び特許文献2）。ここで、コロイドとは、溶媒に不溶な金属、セラミクス等の微小粒子（クラスター粒子）が溶媒中に分散、懸濁した状態をいい、溶媒として液体を用いたコロイド溶液が一般に知られている。このコロイドを担体に吸着させることにより、通常の水溶液を利用する場合とは異なり、クラスター粒子を構成する金属微粒子を直接的に担体に高度に分散、担持させることができる。

【0006】

【特許文献1】特開2000-279818

【特許文献2】特開2000-279824

【0007】

これらの先行技術の内容としては、特許文献1では、1種又は2種以上の金属粒子よりなる単一金属コロイド又は複合金属コロイド（例えば、白金／ロジウム－バイメタリックコロイド）を、多孔質体である担体に担持させ、これにアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類のいずれかの化合物の水溶液を用いて、アルカリ金属、アルカリ土類金属（例えば、バリウム）、希土類金属を担持する。

【0008】

また、特許文献2では、コロイドを構成する保護剤として所定の高分子有機化合物を適用することを開示する。この保護剤とは、コロイド溶液中でコロイド粒子の周辺に化学的又は物理的に結合、吸着する化合物であって、コロイド粒子同志の凝集を抑制し粒径分布を適性範囲に制御し安定化させるものをいう。即ち、保護剤を添加することで、細かな粒径のコロイド粒子が懸濁した状態を保持し、触媒製造においては触媒粒子の粒径を小さくして触媒の有効表面積を可能な限り大きくすることができるようになる。尚、当該先行技術では保護剤をキレート化剤と称するが両者は同義である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

以上の従来技術では、確かにバリウムの分散性は向上するが、バリウムと貴金属とが近接した状態で担持させるという点については必ずしも十分ではない。そして、本発明者等によれば従来の方法により製造された触媒では実際に担持させたバリウムを全て活用することはできず、実際には10数m o 1%程度の利用率しかないことが確認されている。

【0010】

以上のような問題は、白金／ロジウム／バリウム複合触媒に限定されるものではない。即ち、この排ガス浄化触媒の他にも燃料電池触媒等では触媒金属に加えて助触媒金属を複合的に担持させた触媒は数多く開発されており、これらには触媒金属と助触媒金属とが近接して担持されていることが好ましいとされるものが多い。

【0011】

本発明は以上のような背景のもとになされたものであり、担体上に触媒金属及び助触媒金属が複合的に担持される触媒において、両金属の特性が十分発揮できるよう近接した状態で担持された触媒を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記した従来の製造方法による触媒では、まず、コロイドにより触媒金属（白金、ロジウム）を担体に担持させ、その後助触媒金属（バリウム）をその金属塩水溶液により担持させることにより製造されている。この従来技術では、助触媒金属塩の水溶液により助触媒金属を担持させる場合、水溶液を均質な溶液とすることで助触媒金属の分散性を良好とすることができるが、担持される助触媒金属の担持位置の制御まで保証するものではない。

【0013】

本発明者等は、従来法のような金属コロイドによる担持と、金属塩水溶液による担持の複数工程を設け、触媒金属の担持と助触媒金属の担持とを別々とする方法では、助触媒金属の吸着位置を制御するのは困難であると考えた。そこで、本発明者等は、従来の複数段階

よりなる貴金属及び助触媒金属の担持に替えて、コロイド中に触媒金属と助触媒金属とを共存させ、このコロイドにより両者を同時に担持させたものが好ましいと考えた。

【0014】

ここで、触媒金属と助触媒金属とが共存するコロイドを用いる場合、触媒金属と助触媒金属とが共にクラスター粒子となるバイメタリックコロイドを用いることが通常考えられる。一方、コロイドの製造方法としては、目的となる金属の水溶液を製造し、この水溶液中の金属イオンを還元して金属粒子とする方法が一般的であるが、バイメタリックコロイドの製造方法もこれと基本的に同様であり、還元する金属が複数となるだけである。

【0015】

しかし、貴金属や一部の卑金属についてはクラスター粒子化が可能であるが、助触媒金属となる金属についてはその種類によってはクラスター粒子化が困難なものがある。例えば、バリウムのようなアルカリ土類金属については、水溶液中で金属イオンを還元しクラスター粒子とすることはできない。

【0016】

そこで、本発明者等は触媒金属と、クラスター粒子化が困難な助触媒金属とが共存する多元系金属コロイドを得るべく検討を行なった結果、触媒金属をクラスター粒子とする一方、助触媒金属についてはコロイドの構成要素である保護剤にイオンの状態で結合させることに想到した。そして、このような多元系金属コロイドを用いて触媒金属及び助触媒金属が担持された触媒では、両金属が近接した状態にあることを見出した。

【0017】

即ち、本発明は、1種又は2種以上の触媒金属と、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属、アルミニウム、ガリウムの少なくともいずれかよりなる助触媒金属と、担体とからなる触媒であって、前記触媒金属及び前記助触媒金属は、担体に多元系金属コロイド溶液を付着させることにより担持されたものであり、前記多元系金属コロイド溶液は、水又は水及び有機溶媒からなる溶媒と、前記溶媒中で分散・懸濁する1種又は2種以上の触媒金属からなる金属クラスター粒子と、前記金属クラスター粒子を保護する保護剤と、前記保護剤に結合するアルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン、希土類金属イオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオンの1種又は2種以上の金属イオンと、からなるものである触媒である。

【0018】

本発明に係る触媒の製造に適用される金属コロイドは、バイメタリックコロイドと同様の機能を有し、貴金属と助触媒金属とを同時に被吸着物に吸着させることができる。この金属コロイドでは、粒子単位で触媒金属と保護剤と結合した助触媒金属（イオン）とが近接した状態にある。そのため、この金属コロイドを担体に担持させた本発明に係る触媒は、触媒金属と助触媒金属とを近接した状態で担持されている。

【0019】

ここで、金属コロイドを構成する保護剤である高分子材料としては、分子中に窒素及び／又はカルボキシル基を有するものが好ましい。これらの元素、置換基を有する高分子材料は、窒素原子を有するものは配位結合、カルボキシル基を有するものはイオン結合、双方を有するものはキレート結合によって助触媒金属イオンと結合が容易となるからである。この点、従来からコロイドの保護剤として知られるPVPは、金属イオンとの結合能力に欠けるため、コロイドを担体に吸着させた際に助触媒金属を担体上に固定させることができないので、不適當である。

【0020】

また、分子中に窒素及び／又はカルボキシル基を有する高分子材料の中でも特に好ましいものは、具体的には、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリ（N-カルボキシメチル）アリルアミン、ポリ（N, N-ジカルボキシメチル）アリルアミン、ポリ（N-カルボキシメチル）エチレンイミンのいずれかである。これらが、好ましいのは、コロイドの水溶性を考慮したものである。即ち、コロイドの溶媒としては水又は水と有機溶媒との混合溶媒であるが、コロイドに水溶性がないと使用時において沈殿が生じ、取り扱いが困

難となる。上記に例示した高分子材料は、高分子鎖中により多くの窒素原子、カルボキシル基を有するが、これにより助触媒金属イオンが結合しても水中での解離能力が低下することがない。従って、これらの高分子材料を保護剤とするコロイドは水溶性が高いのである。

【0021】

本発明に係る触媒の触媒金属としては、金、白金、銀、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウムが考えられ、これらの貴金属のいずれかが一種のみからなるコロイドでも良いが、バイメタリックコロイドのように複数の貴金属よりなるコロイドでも良い。

【0022】

本発明で適用される多元系金属コロイドの製造は、まず、触媒金属のコロイドを製造し、これにアルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン、希土類金属イオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオンを添加するのが好ましい。詳細には、触媒金属の塩の水溶液を製造し、これに保護剤である高分子材料溶液を添加して触媒金属コロイドとし、更にアルカリ土類金属等の塩の水溶液を添加することで保護剤にアルカリ土類等のイオンが結合し、本発明に係る金属コロイドを得ることができる。そして、本発明に係る触媒は、この金属コロイドを担体に吸着させることで製造可能である。尚、金属コロイドを吸着させる担体としては、アルミナ、ジルコニア等、通常の触媒担体として用いられているものが適用できる。また、本発明は、自動車排ガス浄化触媒の他、燃料電池触媒等各種の触媒に適用することができる。

【0023】

尚、本発明に係る触媒は金属コロイドを担体に担持した状態のままでも使用可能であるが、更にこれを焼成しても良い。これにより担体上の保護剤である高分子材料は消失する。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。本実施形態では、触媒金属として白金を、保護剤として、ポリエチレンジアミン（以下、PEIと称する。）、ポリ（N-カルボキシメチル）アリルアミン（以下、P（CM）AAと称する。）、ポリ（N，N-ジカルボキシメチル）アリルアミン（以下、P（DCM）AAと称する。）、ポリ（N-カルボキシメチル）エチレンジアミン（以下、P（DC）EIと称する。）の5種類の保護剤を用い、そして、助触媒金属としてアルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属に属する各種の金属のイオンを保護剤に結合させて多元系金属コロイドを製造した。そして、これらの多元系金属コロイドを担体に担持させて触媒を製造しその担持状態を検討した。ここで、保護剤については、PEIについては市販の試薬を用いたが、それ以外の保護剤については、まずこれらの合成を行なった。以下、合成した保護剤の製造、触媒金属コロイドの製造、助触媒金属イオンの結合の順序で説明する。

【0025】

A：保護剤の合成

▲1▼P（CM）AAの合成

NaOH 20g（0.5mol）を水125mLに溶解させた水溶液とクロロ酢酸47.3g（0.5mol）を水100mLに溶解させた水溶液とを混合し、これを50℃に加熱したポリアリルアミン28.5g（モノマー相当0.5mol）を水50mLに溶解させた溶液中に攪拌しながら滴下して加えた。この溶液を50℃で1時間攪拌を続けた後、溶液がpH10になるまでNaOH水溶液を滴下し、さらに反応温度を95℃に上昇させ反応を継続させた。反応の進行に伴いpHは小さくなるが、適宜NaOH水溶液を加えpH10を保持した。反応はpHの変化が見られなくなるまで継続した。

【0026】

反応終了後、HNO₃水溶液を加えて白濁液とし、遠心分離機にて固体成分を沈降させた後、上澄み液を除去した。沈殿物に水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を加え再溶解し、HNO₃水溶液にて沈降させ、再度遠心分離機にて固体成分を沈降させ、Naイオン

を分離するため上澄み液を除去した。この操作を三回繰返し、P(CM)AAを32.6 g(0.28mol)得た。

【0027】

▲2▼P(DCM)AA:の合成

NaOH80g(2.0mol)を水500mLに溶解させた水溶液とクロロ酢酸189 g(2.0mol)を水400mLに溶解させた水溶液とを混合し、これを50℃に加熱したポリアリルアミン28.5g(モノマー相当0.5mol)を水50mLに溶解させた水溶液中に攪拌しながら滴下して加えた。この溶液を50℃で1時間攪拌を続けた後、溶液がpH10になるまでNaOH水溶液を滴下し、さらに反応温度を95℃に上昇させ反応を継続させた。そして、P(CM)AAの製造と同様、適宜NaOH水溶液を加えpH10を保持した。反応はpHの変化が見られなくなるまで継続した。

【0028】

反応終了後は、P(CM)AAの製造と同様、HNO₃水溶液を加え白濁液とし、遠心分離機にて固体成分を沈降させた後、上澄み液を除去した。沈殿物に水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を加え再溶解し、HNO₃水溶液にて沈降させ、再度遠心分離機にて固体成分を沈降させ、上澄み液を除去した。この操作を三回繰返し、P(DCM)AAを58.8g(0.34mol)得た。

【0029】

▲3▼P(DC)EIの合成

NaOH40g(1.0mol)を水250mLに溶解させた水溶液と、クロロ酢酸94.5g(1.0mol)を水200mLに溶解させた水溶液とを混合し、50℃に加熱したポリエチレンイミン28.5g(モノマー相当0.5mol)/水50mL溶液中に攪拌しながらこれを滴下して加えた。溶液を50℃で1時間攪拌を続けた後、溶液がpH10になるまでNaOH水溶液を滴下し、さらに反応温度を95℃に上昇させ反応を継続させた。P(CM)AAの製造と同様、適宜NaOH水溶液を加えpH10を保持した。反応はpHの変化が見られなくなるまで継続した。

【0030】

反応終了後、HNO₃水溶液を加え白濁液とし、遠心分離機にて固体成分を沈降させた後、上澄み液を除去した。沈殿物に水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を加え再溶解し、HNO₃水溶液にて沈降させ、再度遠心分離機にて固体成分を沈降させ、上澄み液を除去した。この操作を三回繰返し、P(DC)EIを58.8g(0.34mol)得た。

【0031】

B:触媒金属コロイドの製造

▲1▼PEI保護白金コロイド(以下、Pt-PEIコロイドとする。)の製造

Pt2g相当のジニトロジアンミン白金溶液に、PEIを8g、水2000mLを加え加熱還流し、これにジメチルアミンボラン3.17gを水600mLに溶解させた溶液を滴下し白金を還元した。そして、溶液を濃縮して4wt%Pt-PEIコロイドを得た。

【0032】

▲2▼P(CM)AA保護白金コロイド(以下、Pt-P(CM)AAコロイドとする。)の製造

Pt2g相当のジニトロジアンミン白金溶液に、P(CM)AAを8g、水2000mLを加え加熱還流し、これにジメチルアミンボラン1.59gを水600mLに溶解させた溶液を滴下し白金を還元した。そして、溶液を濃縮して4wt%Pt-P(CM)AAコロイドを得た。

【0033】

▲3▼P(DCM)AA保護白金コロイド(以下、Pt-P(DCM)AAコロイドとする。)の製造

Pt2g相当のジニトロジアンミン白金溶液に、P(DCM)AAを8g、水2000mL、エタノール500mLを加え加熱還流して白金を還元した。そして、溶液を濃縮して

4wt%Pt-P(DCM)AAコロイドを得た。

【0034】

▲4▼P(CM)EI保護白金コロイド(以下、Pt-P(CM)EIコロイドとする。

)の製造

Pt2g相当のジニトロジアンミン白金溶液に、P(CM)EIを8g、水2000mL、エタノール500mLを加え加熱還流して白金を還元した。そして、溶液を濃縮して4wt%Pt-P(CM)EIコロイドを得た

【0035】

C：多元系金属コロイドの製造

多元系金属コロイドの製造は、製造した各種の触媒金属(白金)コロイドに、各種金属塩溶液を添加することにより行った。ここでは、20mgの白金相当のコロイド(0.5g)に各種金属塩溶液と水とを添加して全体で50mLとなるようにした。このとき金属塩溶液の添加量は、金属コロイド溶液全体に対する金属含有量が1mg、2mg、5mg、10mg、20mgとなるようにした。また、本実施形態で検討した助触媒金属の種類及びその塩は表1の通りである。

【0036】

【表1】

	金属種	金属塩
アルカリ土類金属	Mg Ca Sr Ba	Mg (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O Ca (NO ₃) ₂ · 4H ₂ O Sr (NO ₃) ₂ Ba (CH ₃ COO) ₂
遷移金属	Y Zr Cr Mn Fe Co Ni Ru Rh Pd Cu Zn In	Y (NO ₃) ₃ · 6H ₂ O ZrO (NO ₃) ₂ · H ₂ O Cr (NO) ₃ · 9H ₂ O Mn (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O Fe (NO ₃) ₃ · 9H ₂ O Co (NO ₃) ₃ · 6H ₂ O Ni (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O Ru (NO ₃) ₃ Rh (NO ₃) ₂ Pd (NO ₃) ₂ Cu (NO ₃) ₂ · 3H ₂ O AgNO ₂ Zn (NO ₃) ₂ · 3H ₂ O Cd (NO ₃) ₂ · 4H ₂ O In (NO ₃) ₃ · xH ₂ O
希土類金属	La Ce Sm Nd Eu	La (NO ₃) ₃ · 6H ₂ O Ce (NO ₃) ₃ · 6H ₂ O Pr (NO ₃) ₃ · 6H ₂ O Sm (NO ₃) ₃ · 6H ₂ O Nd (NO ₃) ₃ · 6H ₂ O Eu (NO ₃) ₃ · 6H ₂ O
その他	Al Ga	Al (NO ₃) ₃ · 9H ₂ O Ga (NO ₃) ₃ · xH ₂ O

【0037】

水溶性試験

まず、製造した各金属コロイドについて、コロイドの水溶性の良否を検討した。この検討は、製造後のコロイド溶液を24時間静置し、その際の沈殿の有無を調査することにより行なった。

【0038】

表2は、PEIを保護剤としたときの助触媒金属の種類による水溶性検討の結果を示すものである。表2によると、本実施形態で製造した金属コロイドは助触媒金属イオン含有量10mg以下では、その種類に関わらず沈殿の発生がなく良好な水溶性を有することがわかる。

【0039】

【表2】

金属イオン 含有量	助触媒金属イオンの種類			
	アルカリ土類金属 イオン	遷移金属イオン	希土類金属イオン	その他 (Al、Ga)
1 m g	○	○	○	○
2 m g	○	○	○	○
3 m g	○	○	○	○
1 0 m g	○	○	○	○
2 0 m g	○	×	×	×

○ 沈殿発生なし

× 沈殿発生あり

【0040】

また、表3は、遷移金属の中でZrを助触媒金属イオンとしたときの保護剤の種類による水溶性の検討結果を示す。この表3からは本実施形態で製造した金属コロイドは、助触媒金属イオン含有量2mg以下で保護剤によらず概ね水溶性が良好となる。

【0041】

【表3】

Z r 量	保護剤			
	PEI	P (CM) AA	P (DCM) AA	P (CM) EI
1 m g	○	○	○	○
2 m g	○	○	○	○
5 m g	○	△	○	○
1 0 m g	○	×	×	×
2 0 m g	×	×	×	×

○ 沈殿発生なし

△ わずかに沈殿発生

× 沈殿発生あり

【0042】

触媒の製造

次に、製造した多元系金属コロイドをアルミナ担体に担持させて、触媒とした。ここでは、その際の吸着性の検討を行なった。この検討は、まず、助触媒金属の種類による吸着の可否を検討すべく、保護剤としてPEIを用い、各助触媒金属イオン濃度の多元系金属コロイドを以下の方法でアルミナに吸着させた。

【0043】

20mg Pt相当のPEIコロイド溶液(0.5g)に任意量の各種助触媒金属イオン水溶液及び水を加え50mLとした溶液にアルミナ1gを加えた後、激しく攪拌しながらアンモニアを加えpH10にしてコロイドをアルミナに吸着させた。

【0044】

そして、吸着後のコロイド溶液を濾過して上澄み液を取り出し、上澄み液1mLに王水5mLを加えて加熱還流し、更に10mLにメスアップしてICPで分析した。この結果、上澄み液中の金属イオン量が、ブランクである吸着前のコロイド溶液との白金濃度、助触媒金属イオン濃度の差により吸着性を判定した。その結果を表4に示す。

【0045】

【表4】

助触媒金属イオン(M ^{N+})含有量	吸着前*		吸着後							
	Pt	M ^{N+}	C a		B a		遷移金属		希土類金属	
			Pt	M ^{N+}	Pt	M ^{N+}	Pt	M ^{N+}	Pt	M ^{N+}
1mg	40	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
2mg	40	4	<1	1.07	<1	1.03	<1	<1	<1	<1
5mg	40	10	<1	1.85	<1	1.75	<1	<1	<1	<1
10mg	40	20	<1	4.02	<1	3.64	<1	<1	<1	<1
20mg	40	40	<1	7.7	<1	7.80	—	—	—	—

(単位: ppm)

— 沈殿発生のため測定不能

* 吸着前の白金濃度及び助触媒金属イオン濃度は、助触媒金属イオンの種類によらず一定である。

【0046】

表4から分かるように、アルカリ土類金属イオンを結合させたものについては、助触媒金属イオン2mg以下の金属コロイドで概ね吸着していることが考えられる。また、遷移金属イオン、希土類金属イオンを用いた場合では、各金属イオン成分は殆ど観察されないことから、これら金属イオンについては、Ptコロイドのポリエチレンイミン部位に結合しアルミナ上に吸着担持されていることが示唆された。

【0047】

次に、保護剤の種類による吸着性の相違を検討した。ここでは、金属イオンとしてZrイオンを結合させた各金属コロイドを以下の方法によりアルミナに吸着させた。

【0048】

PEI-Ptコロイドについては、20mg-Pt相当のコロイド溶液(0.5g)に、

Zrイオン量1mg相当の $ZrO(NO_3)_2$ 水溶液及び水を加え50mLとした溶液にアルミナ1gを加えた後、激しく攪拌しながらアンモニアを加えpH10にしてコロイドをアルミナに吸着させた。一方、P(CM)AA-Ptコロイド、P(DCM)AA-Ptコロイド、P(CM)EI-Ptコロイドについては、20mg-Pt相当のコロイド溶液(0.5g)にZrイオン量1mg相当の $ZrO(NO_3)_2$ 水溶液及び水を加え50mLとした溶液にアルミナ1gを加えた後、激しく攪拌しながら硝酸を加えてpH4に調整してコロイドをアルミナ上に吸着させた。

【0049】

そして、吸着後のコロイド溶液の上澄み液の白金濃度、金属イオン濃度の測定は、上記と同様に行いそれぞれの吸着性を判定した。その結果を表5に示す。

【0050】

【表5】

吸着前		PEI		P(CM)AA		P(DCM)AA		P(CM)EI	
Pt	Zr	Pt	Zr	Pt	Zr	Pt	Zr	Pt	Zr
40	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

(単位：ppm)

【0051】

表5から分かるように、各金属コロイドの吸着後の上澄み液にはPt、Zrイオンが殆ど検出されなかった。これらの金属コロイドがPt、Zrをアルミナに有効に吸着させたことが確認された。

【0052】

担持状態の確認

最後に、保護剤がPEIであり、貴金属がPtで金属イオンがCeである金属コロイドを吸着させたアルミナについてPt、Ceの担持状態を検討した。このときの金属コロイドの製造は、上記と同様のPt-PEIコロイドに、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶液を、Ce含有量が10mgとなるように添加して製造した。また、金属コロイドのアルミナへの吸着は、上記と同様とした。

【0053】

担持状態の確認は、EPMAにより行った。分析の結果、アルミナ上には、Pt、Ceの単独状態の粒子の存在は確認されず、各金属元素が近接した粒子が吸着していることが確認された。

【0054】

触媒特性の確認：上記で製造した各種触媒について、触媒特性の確認を行った。ここでの評価は、助触媒金属として、Ba、Fe、Co、Ni、Mo、Zrが担持された触媒を用いた。これらの触媒の金属担持量は、Ptをアルミナ担体に対して2重量%とし、助触媒金属担持量は、Ba、Fe、Co、Ni、Moについては1重量%（金属換算）、Zrについては0.1重量%（金属換算）としている。

【0055】

また、本実施形態で製造した複合触媒に対する比較例として、従来の複合触媒を製造、評価した。この比較例に係る複合触媒は、まず、白金塩水溶液を担体に担持させ、その後助触媒金属塩水溶液を含浸させることにより製造した。具体的には、アルミナ担体にジニトロジアンミン白金錯体溶液を含浸させて白金を担持させ、ついで $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶液、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶液、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶液、 $MoCl_5$ 溶液、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶液、 $Ba(CH_3COO)_2$ 溶液、 $ZrO(N$

O₃)₂ 水溶液を含浸させて各助触媒金属を担持した。各金属の担持量は本実施形態と同様とした。

【0056】

触媒特性の評価は、触媒を1mm角の粒状に成型し、ペレット触媒として評価に供した。この評価は、まず、Pt-Ba触媒について、NO_x吸蔵特性を調査した。具体的には、触媒製造後の初期状態の触媒のNO_x吸蔵特性を評価し、更に、耐久試験を行い耐久試験後のNO_x吸蔵特性を検討した。NO_x吸蔵特性の評価は、表6に示す組成のガスを用い、400℃の温度でリーンガスを30分流通させた後に、リッチガスを10分間流通させ、その後のNOの吸蔵量を測定することにより行った。尚、この際のガスの流通量は触媒1gに対して5L/minとした。また、耐久試験は、電気炉中、触媒を空気雰囲気下で700℃、5時間加熱することにより行った。そして、耐久試験後の触媒についてもNO_x吸蔵特性の評価を行った。

【0057】

【表6】

	CO ₂ (%)	CO (%)	HC (ppmC)	NO (ppm)	O ₃ (%)	H ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂
リーンガス	10	0	600	400	7	0	3	Balance
リッチガス	10	6	3000	400	0	3	3	Balance

【0058】

このNO_x吸蔵特性の評価結果を図2に示す。図2より本実施形態に係るPt-Ba触媒は、従来の触媒よりもNO_x吸蔵量特性が優れていることが確認された。これは耐久試験前後においてみられる傾向である。この結果は、本実施形態においては、PtとBaとがより近接した状態で担持されていることに起因するものと考えられる。

【0059】

次に、助触媒金属として、Fe、Co、Ni、Mo、Zrを担持した触媒についての排ガス浄化特性を検討した。排ガス浄化特性の評価は、まず、耐久試験を行い、耐久試験後の排ガス浄化特性を検討することにより行った。この評価試験で使用したガスを表7に示す。耐久試験は、温度を1000℃とし表7のリーンガスを1分毎に切り替える作業を5時間行った。そして、排ガス浄化特性は、耐久試験後の触媒に対し、表7のリッチガス及びリーンガスを1Hzで切り替えこれを繰り返しつつガスの温度を昇温させ、各ガス成分が50%浄化される温度を調査することにより評価した。この際のガスの流通量は触媒1gに対して5L/minとした。尚、この評価においても従来の触媒として、2段階の含浸操作により製造される複合触媒を比較例として試験した。

【0060】

【表7】

	CO ₂ (%)	CO (%)	C ₃ H ₆ (ppmC)	NO (ppm)	O ₃ (%)	H ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂
リーンガス	10	0.81	2500	2200	1.7	0	10	Balance
リッチガス	10	2.80	2500	2200	0.77	0.27	10	Balance

【0061】

図3は、排ガス浄化特性の評価結果を示す。図3からわかるように、本実施形態に係る触媒は、いずれの助触媒金属を適用した場合においても、従来の触媒よりも50%浄化温度

が低く優れた特性を示すことが確認された。これは上記の NO_x 吸蔵特性評価と同様、本実施形態では、Pもと助触媒金属とが近接した状態で担持されていることによると考えられる。

【0062】

【発明の効果】

以上説明したように本発明に係る触媒は、触媒金属及び助触媒金属であるアルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属、アルミニウム、ガリウムが相互に近接した状態で担持されている、これにより複合触媒の目的とする特性をより効果的に発揮することができる。

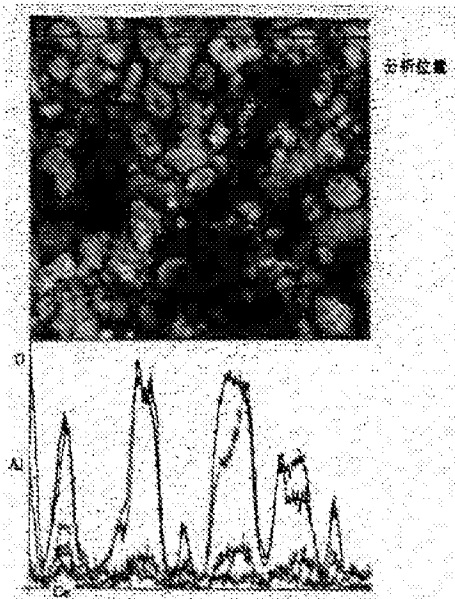
【図面の簡単な説明】

【図1】本実施形態で製造した触媒のEDMA分析の結果。

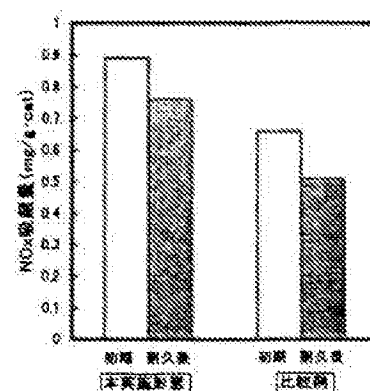
【図2】本実施形態で製造した触媒に関する NO_x 吸蔵特性の評価結果を示す図。

【図3】本実施形態で製造した触媒に関する排ガス浄化特性の評価結果を示す図。

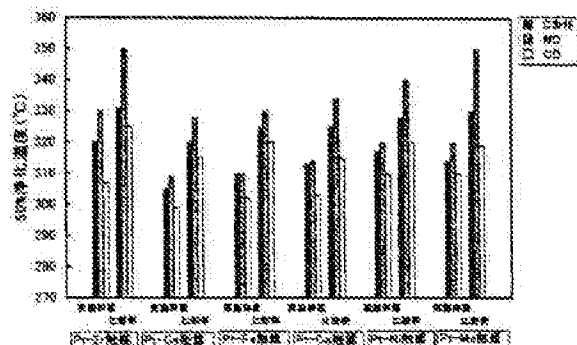
【図1】



【図2】



【図3】



(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

B 0 1 D 53/36 1 0 2 H

(72)発明者 井部 将也

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 4D048 AA06 AB02 AB07 BA01Y BA02Y BA03Y BA08X BA15X BA16Y BA17Y
BA18Y BA19X BA25Y BA26X BA28Y BA30X BA31Y BA32Y BA33Y BA35Y
BA36X BA37X BA38X BA41X EA04
4G069 AA03 AA08 BA01B BA22C BB02A BB02B BC08A BC09B BC10B BC12B
BC13B BC16A BC16B BC17A BC17B BC18B BC29A BC31B BC32A BC33A
BC35B BC38A BC40B BC42B BC43B BC44B BC51B BC58B BC62B BC66B
BC67B BC68B BC70A BC70B BC71A BC71B BC72A BC72B BC73A BC74A
BC75A BC75B BE08C BE13C BE14C BE19C CA03 CA08 CA13 EB19
FA01 FA02 FB16 FB20 FB30 FB36 FC04